

## ГЕРБИЦИДЫ: 2,4-Д

М. Г. САФАРОВ

Башкирский государственный университет, Уфа

## HERBICIDES: 2,4-D

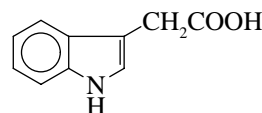
M. G. SAFAROV

*2,4-Dichlorphenoxyacetic acid (2,4-D) is the most known and widely used agent that protects cultivated crops from weeds. The mechanism of 2,4-D's action upon plants is described, as well as the industrial synthesis and ecological problems, which have arisen due to the manufacturing and application of that herbicide.*

*2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) – самое известное и широко используемое средство защиты сельскохозяйственных культур от сорной растительности. Рассмотрены механизм воздействия 2,4-Д на растения, промышленный синтез и экологические проблемы, возникшие в связи с производством и применением этого гербицида.*

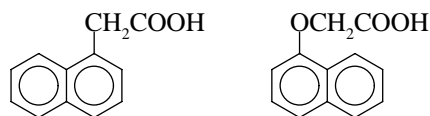
На всех фазах развития клетки, ткани и органы растений обмениваются информацией и взаимодействуют преимущественно на химическом языке. Для этого они вырабатывают особые химические вещества, которые называются фитогормонами. Эти вещества участвуют в процессах роста, формирования новых органов, цветения, старения листьев. Фитогормоны обеспечивают согласованную деятельность отдельных частей растительного организма и его функциональную целостность. К настоящему времени обнаружены целые семейства фитогормонов, выполняющих в растительном организме определенные функции: ауксины, гиббереллины, цитокинины, этилен, абсцизовая кислота.

Ауксин, являющийся регулятором роста растений, был выделен из растительных материалов. Строение его установил в 1934 году голландский химик Кегль. Оказалось, что ауксин представляет собой не такую уж сложную по строению 3-индолилуксусную кислоту (ИУК):

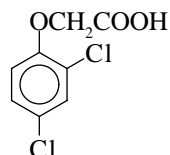


Интересно отметить, что ИУК может не только стимулировать рост растения, но и ингибировать его. Все зависит от концентрации ауксина.

С момента установления строения ауксина начались интенсивные поиски синтетических органических соединений, проявляющих рострегулирующие свойства, присущие этому фитогормону. Понятно, что поиски вели среди соединений, молекулы которых были похожи на молекулу ИУК. При разработке таких соединений трансформация этой молекулы шла по направлению видоизменения и замены циклической части и удлинения боковой цепи. При этом уже в 1935–1936 годах была обнаружена ауксиновая активность у нафтил- и нафтоилуксусных кислот:



Вскоре (в 1942 году, США) Циммерман и Хичкок обнаружили высокую ауксиновую активность у хлорированных феноксиуксусных кислот, среди которых особый интерес представляла синтезированная годом раньше Покорни 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д):



2,4-Д в определенных концентрациях стимулировала рост растений, а в более высоких вызывала их гибель, особенно двудольных, к которым относятся многие виды сорняков. Так, в ходе поисков синтетических ауксинов был обнаружен один из самых известных и широко используемых в последние 50 лет антиауксинов (гербицидов) — 2,4-Д. Интересно отметить, что молекулы ИУК и 2,4-Д совсем непохожи друг на друга, общим у них является только остаток уксусной кислоты. Вообще же связь между строением и физиологической активностью представляет огромный интерес.

Уже в конце 30-х годов XX века был накоплен значительный материал, позволивший сформулировать основные требования к органическим соединениям, проявляющим ауксиновую активность. Такие соединения должны были [1]:

- 1) иметь в составе своей молекулы ароматический цикл или цикл хотя бы с одной ненасыщенной связью;
- 2) быть кислотами или легко превращаться в них в растении;
- 3) содержать между карбоксилем и ядром хотя бы одну метиленовую группу ( $-\text{CH}_2-$ );
- 4) иметь определенное расположение ароматического ядра и боковой цепи, содержащей карбоксил.

В отношении галогенированных феноксиуксусных кислот было установлено, что высокая физиологическая активность связана с обязательным присутствием заместителя в *para*-положении бензольного кольца. Причем соединения с различными галогенами по активности располагаются в следующий ряд:  $\text{Cl} > \text{F} > \text{Br} > \text{I}$ . У двузамещенных хлорированных феноксиуксусных кислот наблюдалось изменение активности в следующей последовательности: 2,4- > 2,5- > 3,4- > 2,6-. Обладали активностью и трихлорзамещенные кислоты, в наибольшей степени — 2,4,5-трихлоруксусная кислота (2,4,5-Т), нашедшая широкое применение в качестве гербицида. В настоящее время она не применяется, поскольку не удалось создать метод получения, обеспечивающий отсутствие в составе 2,4,5-Т чрезвычайно опасных для окружающей среды диоксинов. Отметим

также, что для проявления высокой ауксиновой активности у феноксиуксусных кислот нелишним оказывается и атом кислорода, связывающий ароматическое ядро с остатком уксусной кислоты. Замена этого атома на атом серы или же иминогруппу ( $-\text{NH}-$ ) приводит к ослаблению активности.

Открытие ауксина и его синтетических аналогов (а их известно в настоящее время более ста) было использовано в растениеводстве в двух направлениях: для регулирования и развития растений и химического уничтожения сорной растительности. Применительно к 2,4-Д основным оказалось второе направление.

Землепашеством и выращиванием культурных растений человечество занимается более 10 тыс. лет. В настоящее время распаханно уже 14% суши. Нарастивать и дальше площади под сельскохозяйственными культурами не представляется возможным, поскольку фактически исчерпаны ресурсы подходящих земель. Поэтому особенно важным становится повышение урожайности культурных растений и снижение потерь урожая, которые достигают в суммарном выражении 25–30%. Эти потери происходят от вредителей, болезней растений и сорняков (табл. 1). Уменьшить потери урожая от сорняков и призваны гербициды, в том числе самый распространенный из них — 2,4-Д.

**Таблица 1.** Потери урожая по отдельным культурам [2]

Культура	Урожай, млн т		Потери урожая, %			
	фактический	возможный	от вредителей	от болезней	от сорняков	общие
Пшеница	265,5	351,1	5,0	9,1	9,8	23,9
Овес	42,9	59,2	8,0	9,3	9,8	27,1
Ячмень	92,8	117,4	3,8	7,8	8,6	20,2
Рожь	32,6	38,5	3,2	5,2	9,3	17,7
Рис	231,9	438,8	26,7	8,9	10,8	46,4
Кукуруза	218,5	339,4	12,4	9,4	13,0	34,8
Картофель	270,8	399,9	6,5	21,8	4,0	32,3
Сахарная свекла	211,2	280,2	8,3	10,4	5,8	24,5
Овощи	201,7	279,9	8,7	10,1	8,9	27,7

### ДЕЙСТВИЕ 2,4-Д НА СОРНЫЕ РАСТЕНИЯ

При обработке солями или сложными эфирами 2,4-Д молекулы гербицида проникают в растения через надземные органы. Поэтому 2,4-Д используют на посевах зерновых культур для послевсходовой обработки в фазе полного кущения, когда на основном стебле имеется

4–5 листьев. Именно в этот период гербицид практически не вызывает снижения урожая злаковой культуры и его действие в основном направлено на сорную растительность.

Основная часть попавшей на листья 2,4-Д проникает в растения в течение нескольких часов (табл. 2). Отметим попутно, что норма внесения гербицида составляет обычно в среднем 1 кг/га в расчете на активное начало, а на сорную растительность попадает не более 5% от этого количества.

На скорость проникновения оказывает влияние множество факторов: вид растения, температура и влажность воздуха, освещенность, препаративная форма 2,4-Д, наличие поверхностно-активных веществ. Рано или поздно путь от поверхности листа до проводящих пучков молекулы гербицида преодолевают. Скорость на этом участке пути не превышает 30 мкм/ч. Далее они продолжают свой путь по флоэмной ткани уже с гораздо большей скоростью – до 100 см/ч. Правда, покинуть лист и оказаться в других тканях и органах растения гербициду удается не всегда. Это зависит от вида растения (табл. 3). Из данных табл. 3 видно, что в отличие от сорняков пшеница и кукуруза весьма эффективно задерживают (иммобилизуют) феноксиуксусную кислоту в своих листьях.

Перемещение в пределах растения 2,4-Д завершает в зонах активного роста, в интенсивно растущих и делящихся клетках. Здесь она как ингибитор подавляет процессы окислительного фосфорилирования, синтеза нуклеиновых кислот, вызывает уменьшение эндогенных ауксинов. Все это вызывает образование деформированных листьев, поврежденных репродуктивных органов и отмирание апикальных частей растений.

Проявление ауксиновых свойств 2,4-Д приводит к повреждению тканей флоэмы, истощению листьев, нарушению целостности внешних покровов. Таким образом, гербицидный эффект 2,4-Д складывается из его ауксиновой и антиауксиновой активности.

**Таблица 2.** Проникновение 2,4-Д в растения через листья [3]

Растение	Проникло 2,4-Д, % нанесенного количества	
	6 ч	24 ч
Подсолнечник	38,9	83,3
Пшеница	35,2	64,5
Кукуруза	35,0	90,7
Подорожник	64,8	69,7
Горох	90,0	96,8
Гречиха	61,6	87,1
Марь белая	97,3	98,6

**Таблица 3.** Отток 2,4-Д из обработанных листьев растений [3]

Растение	Обнаружено за пределами листьев, % от общего количества проникшего 2,4-Д			
	6 ч	24 ч	48 ч	72 ч
Подсолнечник	17,9	52,3	78,8	81,9
Пшеница	3,8	2,7	2,2	4,6
Кукуруза	2,1	2,0	–	2,6
Подорожник	3,2	9,4	17,5	15,7
Горох	5,9	7,9	43,5	63,0
Гречиха	44,0	76,4	80,7	82,5
Марь белая	11,1	34,6	58,6	70,3

Представляется удивительным, что разрушительные свойства 2,4-Д в одних растительных организмах проявляются полностью, а в других нет. Не будь этого различия, невозможно было бы использовать химическое соединение в качестве гербицида – химического оружия, подавляющего и уничтожающего только ту растительность, которую называют сорной.

Хотя высокую избирательность действия обычно приписывают гербициду, однако это скорее заслуга самого культурного растения. Это оно не пускает в свои важные жизненные органы молекулы гербицида, переводит их в неактивную форму. Осуществляется все это использованием набора защитных средств. Прежде всего благодаря анатомо-морфологическим особенностям злаковых растений раствор гербицида слабо удерживается на поверхности листьев. Это обусловлено тем, что их листья содержат больше восков, менее опушены и в фазе кущения расположены почти вертикально.

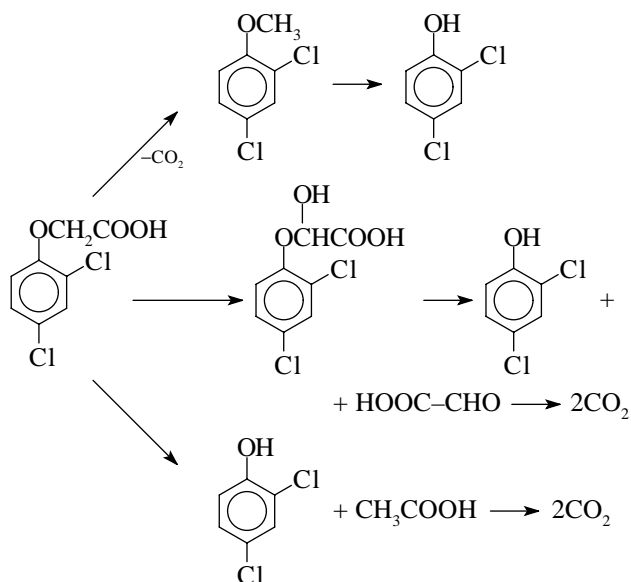
Следующее очевидное различие между культурными и сорными растениями по отношению к 2,4-Д заключается в степени проникновения в листья (см. табл. 2). Пшеница и марь белая отличаются в этом отношении почти в три раза. Кроме того, даже проникнув в листья, 2,4-Д в случае злаковых не может проявить в полной мере свои гербицидные свойства, потому что задерживается в них (см. табл. 3). Задержка феноксиуксусной кислоты и ее иммобилизация в листьях осуществляются разными способами. Существенную роль при этом играют адсорбция на определенных субстратах, образование комплексов с белками, метаболизм.

Считается, что селективность действия 2,4-Д на культурную и сорную растительность обуславливается не одним из перечисленных факторов, а их суммарным проявлением. Предполагается, что удельный вес каждого из факторов различен у разных растений. «Избирательность действия гербицида проявляется в том

случае, когда сумма “факторов устойчивости” у одного растения значительно выше, чем у другого» [3].

Одно из важных преимуществ 2,4-Д перед другими хлорорганическими соединениями, используемыми в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, заключается в относительно быстрой трансформации в растениях в нетоксичные производные. Почти сразу же после обнаружения гербицидных свойств у 2,4-Д было установлено, что она в растениях подвергается декарбоксилированию с выделением углекислого газа в атмосферу. Углекислота может также включаться в обмен веществ в организме растения.

Установлено, что процесс окислительного декарбоксилирования довольно сложный и может протекать по различным схемам:

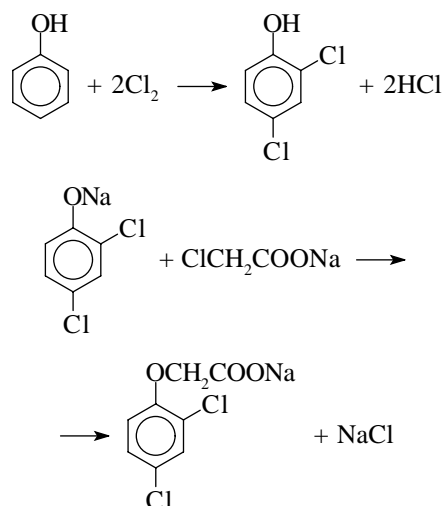


Однако все направления превращений 2,4-Д ведут к  $\text{CO}_2$  и дихлорфенолу. В дальнейшем разрушается и последний в результате деградации бензольного кольца в его молекуле.

Кроме декарбоксилирования 2,4-Д может подвергаться в растениях и другим превращениям: этерификации, гидроксированию кольца с последующим связыванием углеводами (гликозирование), конъюгированию аминокислотами, комплексованию с белками. Все эти превращения приводят к образованию малоподвижных метаболитов, в составе которых 2,4-Д теряет способность проявлять свои гербицидные свойства, то есть происходит ее детоксикация. Разрушается 2,4-Д и многими видами микроорганизмов, в том числе и находящимися в почве. По этой причине гербицид сохраняется в почве лишь непродолжительное время.

## ПРОМЫШЛЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ 2,4-Д

2,4-Д может быть получена на основе многих химических реакций, однако практическое воплощение во всем мире нашел следующий двухстадийный метод:



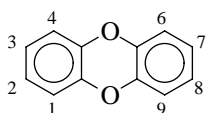
На первой стадии хлорированием фенола получают 2,4-дихлорфенол. Хлорирование осуществляют молекулярным хлором при  $160^\circ\text{C}$ , содержание хлорфенола в реакционной массе достигает 89–91%. На второй стадии натриевое производное хлорированного фенола конденсируется с натриевой солью монохлоруксусной кислоты. Реакция идет 2–3 ч при  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ . Полученную 2,4-Д в дальнейшем используют для получения солей или сложных эфиров. Наибольшее употребление нашла диметиламинная соль, а из эфиров – изопропиловый, бутиловый и изооктиловый.

Доступность и дешевизна исходных продуктов, простота технологического оформления процесса получения 2,4-Д – одна из причин длительной привязанности сельского хозяйства к гербицидным препаратам на ее основе. Производство 2,4-Д достигло значительных масштабов. Во всем мире получают около 50 тыс. т самой кислоты на восьми заводах, находящихся на всех континентах. Потребности бывшего СССР и стран СЭВ покрывались за счет производства 2,4-Д на уфимском заводе “Химпром” (Башкортостан) с проектной мощностью 41 тыс. т в год. В настоящее время завод производит не более 5–6 тыс. т этого гербицида в год.

До поры до времени 2,4-Д как гербицид считался вполне благополучным в экологическом отношении. Однако ее репутации сокрушительный урон нанесла история с “Agent Orange”. Этот смешанный гербицид военного назначения, использованный США во вьетнамской войне в 1962–1971 годах, наполовину состоял из бутилового эфира 2,4-Д, а другая половина представляла собой также бутиловый эфир, но только уже

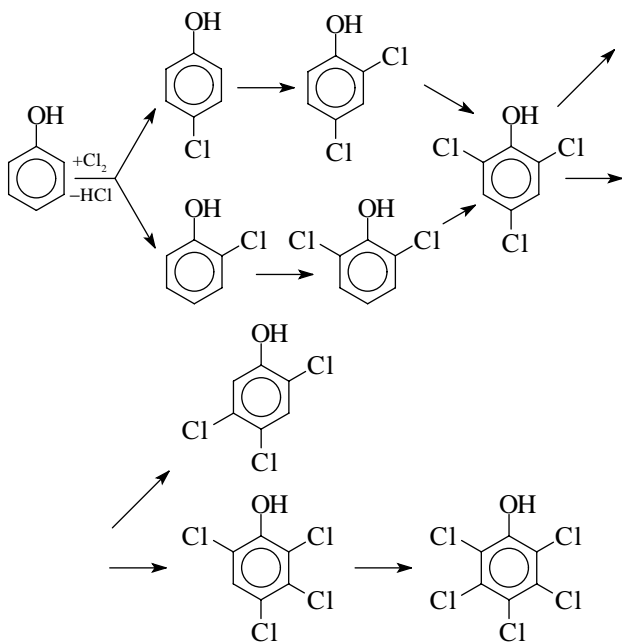
2,4,5-Т. В результате распыления самолетами и вертолетами в течение 10 лет 57 тыс. т “Agent Orange” прихода Южного Вьетнама была загрязнена 170–250 кг самого токсичного суперэкоотоксиканта – 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксина (ТХДД). С установлением этого факта началось интенсивное исследование состава примесей в техническом феноксигербициде.

Сама по себе 2,4-Д относится к малотоксичным и легко разлагающимся в природных условиях гербицидам, и длительное время считалось, что это практически безвредный и не представляющий опасности для окружающей среды препарат. Однако оказалось, что сказанное верно лишь в отношении высокоочищенных образцов самой фенокси кислоты. В процессе промышленного получения 2,4-Д в нее попадают микропримеси исключительно токсичных соединений – хлорированных в различных положениях производных дибензо-*p*-диоксина, представляющего собой систему из двух бензольных колец, связанных в двух местах с помощью кислородных атомов:



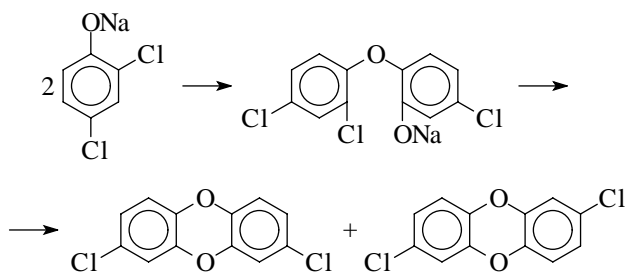
Образование диоксинов при синтезе 2,4-Д происходит следующим образом.

Хлорирование фенола приводит не только к 2,4-дихлорфенолу, но и к другим хлорфенолам, отличающимся друг от друга положением и числом атомов хлора в бензольном кольце. Полная схема хлорирования фенола выглядит так [4]:



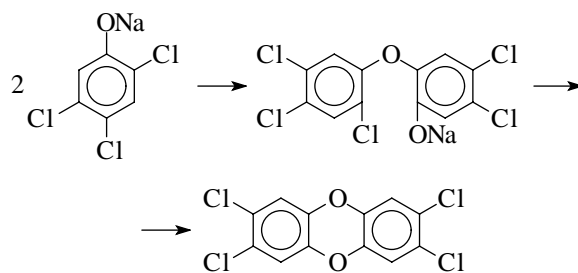
Из схемы видно, что 2,4-дихлорфенол лишь один из продуктов хлорирования фенола. Хотя его выход достаточно высок, но и другие хлорфенолы получают в заметных количествах. На их долю приходится до 10–11% реакционной массы. Причем содержание 2,4,6-трихлорфенола достигает 4%, а 2,4,5-трихлорфенола (предположительно получающегося в результате изомеризации предыдущего соединения) – 2%.

По существующей технологии на стадию конденсации с монохлоруксусной кислотой направляется вся смесь фенолов первой стадии, без выделения и очистки 2,4-дихлорфенола. Оказалось, что все хлорфенолы в результате самоконденсации или конденсации друг с другом в любых сочетаниях образуют многочисленные диоксины [5]. В качестве примера приведем реакцию конденсации двух молекул 2,4-дихлорфенола с образованием 2,8-дихлор- и 2,7-дихлордибензо-*p*-диоксинов:



Предполагается, что 2,7-изомер получается из 2,8-изомера за счет перегруппировки Смайлса.

Приведенные выше диоксины относят к малотоксичным, однако по приведенной схеме из более хлорированных фенолов возможно получение и токсичных диоксинов, в том числе самого токсичного – ТХДД:



Когда все это обнаружилось, над 2,4-Д как гербицидом сгустились тучи. Встал вопрос о прекращении ее производства и применения. Однако на бескрайних полях зерновых заменить препарат было нечем. Поэтому начались поиски компромиссных решений. Один из основных производителей 2,4-Д – химическая компания “Дау кемикл” исходила из того, что получить гербицид, полностью свободный от диоксинов, по существующей технологии невозможно. Поэтому усилия были направлены на совершенствование технологии,

с тем чтобы минимизировать образование диоксинов в процессе и их содержание в готовой продукции.

Во имя реализации этой идеи была существенно изменена технология производства: стадию хлорирования стали проводить при более низких температурах (50–70°C вместо 160°C) и тщательно освобождать 2,4-дихлорфенол перед направлением во вторую стадию процесса от других хлорированных фенолов. Кроме того, весь процесс, включая очистку конечного продукта, стали проводить при минимально возможном температурном режиме. Все сказанное обеспечило минимальное образование диоксинов в процессе и получение 2,4-Д с приемлемым уровнем содержания суперэкоотоксикантов.

Главный производитель 2,4-Д в России – уфимский химический завод “Химпром” пошел по иному пути. Здесь, кроме снижения температуры на первой стадии процесса, основные усилия были направлены на очистку феноксикислоты от диоксинов путем экстракции перхлорэтиленом. Это положительно сказалось на качестве гербицида, однако не привело к уменьшению образования диоксинов и загрязнения ими окружающей среды на месте производства.

### ПЕРСПЕКТИВЫ

2,4-Д, многочисленные ее производные, препаративные и смесевые формы вот уже 50 лет защищают урожай многих сельскохозяйственных культур от сорняков. За указанный период в полной мере проявились не только достоинства, но и недостатки 2,4-Д как гербицида.

Систематическое и бездумное применение 2,4-Д для борьбы с сорняками на посевах злаков изменило видовой состав сорных растений. Широкое распространение получили виды сорной растительности, ранее имевшие второстепенное значение: вероника, ромашка непахучая, мать-и-мачеха, дымянка лекарственная, овсюг, подмаренник цепкий, райграсс, льнянка обыкновенная. Произошло не избавление от сорняков, а замена на полях одних их видов на другие, не восприимчивые к воздействию 2,4-Д.

Борьбу с сорняками с помощью гербицидов нельзя превращать в панацею повышения урожайности. Авторы [6] полагают, что при урожаях в 15–25 ц/га (для пшеницы) “покрытие почвы сорняками в 10–15% не является основанием для применения гербицидов, так как затраты не окупятся прибавкой урожая”. Имеются и другие эффективные методы повышения урожайности и сохранения урожая. Основную роль должны играть севооборот, подбор интенсивных сортов, своевре-

менный сев. В будущем большую роль могут сыграть так называемые трансгенные сорта растений, обладающие уникальной устойчивостью к вирусам, насекомым и гербицидам [7].

В последние годы вызывают тревогу экологические проблемы, создаваемые производством и применением 2,4-Д. Это прежде всего образование диоксинов при получении феноксикислоты и загрязнение окружающей среды и пищевых продуктов самим 2,4-Д и продуктами ее превращений. Экологические проблемы, созданные чрезмерной и бездумной химизацией сельского хозяйства, прозвучали еще в 1962 году в книге Р. Карсона “Безмолвная весна”. По указанным мотивам, может быть, и следовало заменить 2,4-Д более подходящим гербицидом, однако, несмотря на все усилия, заменитель пока еще не найден. В 70-е годы XX века были разработаны эффективные гербициды на основе имидозолинонов и сульфонилмочевины, норма внесения которых на гектар составляет всего лишь 10–100 г. Однако они по разным причинам так и не смогли серьезно потеснить 2,4-Д.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Баскаков Ю.А., Шаповалов А.А. Регуляторы роста растений. М.: Знание, 1982. 64 с.
2. Мельников Н.Н. Новые средства защиты растений. М.: Знание, 1969. 80 с.
3. Чкаников Д.И., Соколов М.С. Гербицидное действие 2,4-Д и других галоидфеноксикислот. М.: Наука, 1973. 216 с.
4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1971. 840 с.
5. Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: Ретроспектива и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.
6. Миркин Б.М., Злобин Ю.А. Растительные сообщества наших полей. М.: Знание, 1990. 64 с.
7. Глеба Ю.Ю. Биотехнология растений // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 6. С. 3.

Рецензенты статьи А.П. Пурмаль, А.А. Берлин,  
Г.В. Лисичкин

\* \* \*

Марс Гилязович Сафаров, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Башкирского государственного университета. Научные интересы – химия кислородсодержащих гетероциклических соединений: диоксанов, диоксинов, фуранов, пиранов; химическая экология – проблемы суперэкоотоксикантов и чистой воды. Автор более 300 научных публикаций.